

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06025500 A**

(43) Date of publication of application: **01 . 02 . 94**

(51) Int. Cl

C08L 27/12

(21) Application number: **04182204**

(71) Applicant: **DAIKIN IND LTD**

(22) Date of filing: **09 . 07 . 92**

(72) Inventor: **SHIRAI YOSHIHIRO**

(54) NEW FLUORORUBBER COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluororubber compsn. excellent in high-temp. strengths by compounding a fluororubber, a fluororesin, and a fluorinated thermoplastic elastomer.

CONSTITUTION: A fluororubber compsn. comprises 100 pts.wt. fluororubber (e.g. one based on a vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer), 1-100 pts.wt. fluororesin (e.g. a tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer), and a fluorinated thermoplastic

elastomer {e.g. one represented by the formula: Q[(A-B-...)I]_n (wherein Q is a residue formed by removing I atoms from an iodide compd.; A, B,... are each a polymer-chain segment and at least one of these segments is a fluorine-contg. segment; and I is an I atom removed from the iodide compd.) and having a mol.wt. of at least 30,000} in an amt. of 5-100 pts.wt based on 100 pts.wt. the fluororesin. The compsn. is excellent in high-temp. strengths.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25500

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 L 27/12

識別記号

府内整理番号

L G G 9166-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号

特願平4-182204

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 白井 善裕

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 弁理士 青山 葵 (外1名)

(54)【発明の名称】 新規なフッ素ゴム組成物

(57)【要約】

【構成】 (a) フッ素ゴム 100重量部、(b) フ
ッ素樹脂 1~100重量部、および(c) フッ素樹脂
(b) 100重量部に対して5~100重量部の含フッ
素熱可塑性エラストマーを含んでなるフッ素ゴム組成
物。

【効果】 本発明のフッ素ゴム組成物は、優れた熱時強
度を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フッ素ゴム 100重量部、
 (b) フッ素樹脂 1~100重量部、および(c) フッ素樹脂 (b) 100重量部に対して5~100重量部の含フッ素熱可塑性エラストマーを含んでなるフッ素ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なフッ素ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 フッ素ゴムは、優れた特性（例えは、優れた耐熱性および耐油性）を有するゴムであるが、種々の用途において使用されている。しかし、フッ素ゴムには、加熱時に強度低下が大きいという欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、フッ素ゴムの熱時強度を改善することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、(a) フッ素ゴム 100重量部、(b) フッ素樹脂 1~100重量部、および(c) フッ素樹脂 (b) 100重量部に対して5~100重量部の含フッ素熱可塑性エラストマーを含んでなるフッ素ゴム組成物に存する。

【0005】 フッ素ゴム (a) とは、フッ素化された弾性状重合体であり、従来公知のフッ素ゴムはいずれも含まれる。代表的なフッ素ゴム (a) としては、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン系（ビニリデンフルオライド：ヘキサフルオロプロピレンの好ましいモル比=4.5~9.5:5.5~5）、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン系（ビニリデンフルオライド：テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレンの好ましいモル比=4.5~9.0:1~3.5:5~50）、ビニリデンフルオライド／クロロトリフルオロエチレン系、テトラフルオロエチレン／プロピレン系、ヘキサフルオロプロピレン／エチレン系、パーフルオロアルキルビニルエーテル（複数個のエーテル結合を含むものも包含する）、オレフィン（テトラフルオロエチレン、エチレンなど）系（パーフルオロアルキルビニルエーテル、オレフィンの好ましいモル比=1.5~7.5:8.5~2.5）、フルオロンリコン系、フルオロファオスファゼン系などのフッ素ゴムが挙げられる。フッ素ゴム (a) は加硫反応性を高めるためにそのポリマー鎖にヨウ素原子や臭素原子を結合するもの（例えは、特開昭53-125491号、特公昭53-41115号、特開昭59-20310号を参照）であつてもよい。フッ素ゴムの分子量は、3,000~1,200,000であることが好ましい。

【0006】 フッ素樹脂 (b) は、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体

（以下、PFAという）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下、FEPという）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（以下、EPEという）、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体（以下、ETFEという）、ポリクロロトリフルオロエチレン（以下、PCTFEという）、ビニリデンフルオライドの単独重合体およびビニリデンフルオライドヒ共重合可能な不飽和化合物との共重合体（以下、PVDFという）などである。

【0007】 なお、PFAは、テトラフルオロエチレンと、式: $C_{F_2} = C F - O - R f$ (式中、Rfは炭素数1~10のフルオロアルキル基を表す。)で示されるフルオロアルキルビニルエーテルの少なくとも1種の共重合体であり、好ましくはテトラフルオロエチレン9.9~5~9.2重量%とフルオロアルキルビニルエーテル0.5~8重量%とから成るものである。FEPは、好ましくはテトラフルオロエチレン9.6~8.7重量%とヘキサフルオロプロピレン4~1.3重量%とから成る。ETFEは、好ましくはテトラフルオロエチレン9.0~7.4重量%とエチレン1.0~2.6重量%とから成る。

【0008】 フッ素樹脂 (b) は、これら重合体の本質的な性質を損なわない範囲で他のモノマーを含んでも良い。他のモノマーとしては、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロ($C_1 \sim C_n$)アルキルエチレン、パーフルオロ($C_1 \sim C_n$)アルキルアリルエーテル、および

式: $C F_2 = C F [O C F_2 C F X (C F_2)]_n O C F_2 (C F_2)_p Y$

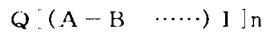
(式中、Xはフッ素またはトリフルオロメチル基、Yはハロゲン、mは0または1（ただし $m=1$ の場合、Xはフッ素に限る）、nは0~5の数、pは0~2の数を示す。)で示される化合物が挙げられる。

【0009】 含フッ素熱可塑性エラストマー (c) は、好ましくは少なくとも1種のエラストマー性ポリマー鎖セグメントおよび少なくとも1種の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントから成り、そのうち少なくとも1つは含フッ素ポリマー鎖セグメントである。特に、エラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの重量比が4.0~9.5:5~6.0であるものが好ましい。含フッ素熱可塑性エラストマー (c) の分子量は、30,000~1,600,000であることが好ましい。

【0010】 含フッ素熱可塑性エラストマー (c) として特に好ましい具体例を示せば、2種または3種のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、該連鎖の一端に存在するヨウ素原子ならびに該連鎖の他端に存在するアイオダイトイ化合物から少なくとも1個のヨウ素原子を除いた残基から成り、前記ポリマー鎖セグメントの1種（連鎖

が2種のポリマー鎖セグメントから成る場合)もしくは1種または2種(連鎖が3種のポリマー鎖セグメントから成る場合)は、(1)ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレンまたはヘンタフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン(モル比15~90:5~50:0~35)ポリマーおよび(2)バーフルオロ(C₁~C₄,アルキルビニルエーテル)複数個のエーテル結合を含むものも包含する。以下同様、テトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド(モル比15~75:0~85:0~85)ポリマーから選択された、分子量30,000~1,200,000のエラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、前記ポリマー鎖セグメントの残余は、(3)ビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレン(モル比0~100:0~100)ポリマーおよび(4)エチレン/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン、3,3,3-トリフルオロプロピレン-1,2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロピレン-1またはバーフルオロ(C₁~C₄,アルキルビニルエーテル)(モル比40~60:60~40:0~30)ポリマーから選択された、分子量3,000~400,000の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、エラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの重量比が40~95:5~60である含フッ素熱可塑性エラストマーが挙げられる。好ましい含フッ素熱可塑性エラストマー(c)は、特開昭53-3495号公報に記載されている。

【0011】含フッ素熱可塑性エラストマーの典型的な構造は、たとえば式:



[式中、Qはアイオダイド化合物からヨウ素原子を除いた残基、A、B、……はそれぞれポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも1つは含フッ素ポリマー鎖セグメントである)、Iは前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、nはQの結合手の数を表わす。]で示され、基本的に、少なくとも2種のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、その両末端に結合したヨウ素原子ならびにアイオダイド化合物から少なくとも1個のヨウ素原子を除いた残基を必須構成分として成る。しかし、前記少なくとも2種のポリマー鎖セグメントは、それぞれ隣接するポリマー鎖セグメントとは互いに異種のもの(たとえば、それを構成するモノマー単位の構造や組成を異にするもの。)であり、それらのうち、少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントであり、少なくとも1種のハードセグメントおよび少なくとも1種のソフトセグメントから成る。好ましくは、各ポリマー鎖セグメントはそれぞれ分子量3,000以上であるが、その少なくとも1種のポリマー鎖セグメントは分子量30,000以上を有するものであって、いわゆるテロマー領域を除くものである。また、前記アイオダイド化合物から少なくともヨウ素原子を除いた残基は、

該アイオダイド化合物に重合性二重結合が存在する場合には、前記ポリマー鎖セグメントを構成するモノマーないしは該アイオダイド化合物に由来する何らかの置換分を有しうるものである。これら含フッ素熱可塑性エラストマーは、通常0.001~1.0重量%のヨウ素原子を含む。ただし、これら熱可塑性エラストマーからヨウ素原子を反応により除去したり、または他の原子や原子團に置換したものも勿論含まれる。含フッ素熱可塑性エラストマー(c)のハードセグメントは、フッ素樹脂

(b)と同じ組成であることが好ましい。
【0012】フッ素樹脂(b)の量はフッ素ゴム(a)100重量部に対して1~100重量部、好ましくは3~60重量部である。1重量部より少ないと場合は熱時強度の向上の程度が低い。100重量部より多い場合は硬度が大きくなりすぎ、ゴム弾性を失う。含フッ素熱可塑性エラストマー(c)の量はフッ素樹脂(b)100重量部に対して5~100重量部、好ましくは5~50重量部である。5重量部より少ないと場合は相溶化剤としての効果が発揮されない。100重量部より多く添加しても、それ以上の効果が得られない。

【0013】フッ素ゴム(a)にフッ素樹脂(b)のみをブレンドすると相対的に熱時強度が向上するが、常態での強度および伸びが低い。含フッ素熱可塑性エラストマー(c)は、フッ素ゴム(a)とフッ素樹脂(b)の相溶化剤として機能しており、常態での物性を改善する。

【0014】本発明の組成物は、フッ素ゴム(a)、フッ素樹脂(b)および含フッ素熱可塑性エラストマー(c)を混合することによって製造することができる。フッ素樹脂(b)の融点以上の温度、例えば180~400°Cで混合する。混合は、ミキシングロール、ニードル、バンパリーミキサーなどによって行うことができる。

【0015】本発明のフッ素ゴム組成物は、加硫される。なお、用途によっては、加硫をしなくてもよい場合がある。加硫剤としては、有機パーオキサイド化合物、ポリヒドロキシ化合物、加硫促進剤、ポリアミン化合物などを用いることができる。これら加硫剤により加硫する場合には、それぞれパーオキサイド加硫、ポリオール加硫、ポリアミン加硫などの既知の加硫方法を採用できる。さらに、添加剤、例えば、架橋助剤、補強剤などを添加してもよい。架橋助剤は特にパーオキサイド加硫の場合に用いることが好ましく、架橋助剤の例は、トリアリル化合物(例えば、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレート)およびジアリル化合物(例えば、ジアリルアタレート)などである。補強剤の例は、カーボンブラック、シリカ、タルクなどである。

【0016】加硫は、通常のフッ素ゴムの加硫条件下で行うことができる。例えば、加硫用組成物を混練後、金型に入れ、100~200°Cで20~100 kg/cm

で5~180分間保持することによりプレス加硫を行い、次いで、150~300℃の炉中で0~50時間保持することによりオープン加硫を行い、加硫ゴムを得る。

【0017】以下に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

【0018】実施例1

フッ素樹脂10重量部(VP-830、ダイキン工業製のポリビニリデンフルオライド)および含フッ素熱可塑性エラストマー2重量部(T-630、ダイキン工業製のエンドブロックがポリビニリデンフルオライドの熱可塑性エラストマー)を東洋精機製作所製ラボプラストミルにおいて200℃で20分間、ローターの回転速度20rpmで混合した。次いで、フッ素ゴム90重量部(G-902、ダイキン工業製のヨウ素含有フッ素ゴム(ビニリデンフルオライド/ハキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン3元共重合体))を添加し、200℃で40分間混合してフッ素ゴム組成物を得た。

フッ素ゴム組成物に、表1に記載した量のMTカーボン、2,5-シメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキ*)20

	比1	比2	実1	実2	実3	実4	実5	実6
G-902	100	80	90	80	80	80	80	60
VP-830	-	20	10	20	20	20	20	40
T-630	-	-	2	1	2	4	8	8
MTカーボン	20	10	20	10	10	10	10	5
バーへキサ2.5B	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TAIC	4	4	4	4	4	4	4	4

【0021】

	比1	比2	実1	実2	実3	実4	実5	実6
常態								
100%モジュラス	45	91	74	90	97	91	93	202
引張強度	229	154	235	232	243	262	269	309
伸び	387	210	261	236	239	270	274	277
引裂強度	31	40	33	38	39	41	39	63
硬度	74	81	80	81	81	80	80	89
熱老化								
100%モジュラス	44	88	77	85	90	85	83	168
引張強度	208	152	236	243	227	223	244	270
伸び	288	218	296	277	271	264	303	279
硬度	74	81	80	80	81	78	79	89
熱時強度								
100℃								
引張強度	65	55	84	79	83	93	92	120
(保持率)	28	36	36	34	34	35	34	39
引裂強度	17	24	18	21	21	22	24	30
(保持率)			5.5		6.0		5.5	
5.5	5.4	5.4		6.2		4.8		
150℃								
引張強度		38	31		45	48	49	50

*シ)ヘキサン(バーへキサ2.5B、日本油脂製)、トリアリルイソシアネート(TAIC)(日本化成製)をオーブンロールにより混練し、加硫用組成物を得た。加硫用組成物を160℃で10分間プレス加硫した後、180℃で4時間オープン加硫を行って、厚さ2mmの試料を形成した。この試料を用いて、常態においておよび熱老化(200℃×72時間)させた後、100%モジュラス、引張強度、伸び、引裂強度および硬度を測定した。加熱時についても物性を測定した。物性の測定は、

10 JIS K6301に準じて行った。同様の条件で加硫させて得られた厚さ12.7mmの試料を用いて、25%圧縮下(200℃×72時間)で圧縮永久歪みを測定した。結果を表2に示す。

【0019】実施例2~6および比較例1~2

表1に示す量のG-902、VP-803、T-630およびMTカーボンを用いる以外は、実施例1と同様の手順を繰り返した。結果を表2に示す。

【0020】

【表1】

【表2】

	7				8			
(保持率)	17	20	19	20	19	19	20	
引裂強度	12	17	15	13	14	14	19	
(保持率)	39	43	39	33	34	36	30	
圧縮永久歪 (%)	18	21	18	24	24	22	21	33

【0022】実施例7

フッ素樹脂20重量部(E P - 6 2 0、ダイキン工業製のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体)および含フッ素熱可塑性エラストマー4重量部(T - 5 3 0、ダイキン工業製のエンドブロックがエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体の熱可塑性エラストマー)を東洋精機製作所製ラボプラストミルにおいて260°Cで20分間、ローターの回転速度20rpmで混合した。次いで、フッ素ゴム100重量部(G - 9 0 1 H、ダイキン工業製のヨウ素含有フッ素ゴム)を添加し、260°Cで40分間混合してフッ素ゴム組成物を得た。

フッ素ゴム組成物に、表3に記載した量のMTカーボン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン(パー-ヘキサ2.5B、日本油脂製)、トリアリルイソシアヌレート(T A I C)(日本化成製)をオーブンロールにより混練し、加硫用組成物を得た。加硫*

	比3	比4	実7	実8	実9
G - 9 0 1 H	100	100	100	100	100
E P - 6 2 0	-	20	20	20	40
T - 5 3 0	-	-	4	8	8
MTカーボン	20	20	20	20	20
パー-ヘキサ2.5B	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
T A I C	4	4	4	4	4
常態					
100%モジュラス	65	78	76	73	216
引張強度	193	165	179	207	254
伸び	210	200	220	260	140
引裂強度	22	30	31	30	40
熱時強度					
100°C					
引張強度	58	74	72	71	125
(保持率)	30	45	40	34	49
引裂強度	15	18	17	17	28
(保持率)	68	59	55	56	70
圧縮永久歪 (%)	17	42	43	49	42

【0025】

【発明の効果】本発明のフッ素ゴム組成物は、優れた熱※

*用組成物を160°Cで10分間プレス加硫した後、180°Cで4時間オーブン加硫を行って、厚さ2mmの試料を形成した。この試料を用いて、常態において、100%モジュラス、引張強度、伸びおよび引裂強度を測定した。加熱時についても物性を測定した。物性の測定は、J I S K 6 3 0 1に準じて行った。同様の条件で加硫させて得られた厚さ12.7mmの試料を用いて、25%圧縮下(200°C×72時間)で圧縮永久歪みを測定した。

【0023】実施例8~9および比較例3~4

表3に示す量のG - 9 0 1 H、E P - 6 2 0およびT - 5 3 0を用いる以外は、実施例7と同様の手順を繰り返した。結果を表3に示す。

【0024】

【表3】

※時強度を有する。